

SVERIGE

(11) UTLÄGGNINGSSKRIFT

7108200-2

(51) Internationell klass

C10g 13/08



PATENT-OCH
REGISTRERINGSVERKET

(44) Ansökan uttagd och 74-10-07 Publicerings-
utläggningsskriften nummer
publicerad 370 245
(41) Ansökan 71-12-26
allmänt tillgänglig
(22) Patentansökan inkom 71-06-23

(30) Prioritetsuppgifter 70-06-25 US 49 896, 70-06-25 US 49 897,
(32) (33) (31) Datum Land No 70-06-25 US 49 898, 70-06-25 US 49 899

Siffrorna inom parentes anger internationell identifieringskod, INID-kod.

(71) Sökande: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, NEW YORK, N.Y. US

(72) Uppfinnare: S Kravitz, Wicopee, J H Estes och R M Suggitt,
Wappingers Falls, N.Y.

(74) Ombud: P-U Hjärne

(54) Benämning: Sätt att konvertera kolväten

Föreliggande uppfinning avser framställning av fluorhaltiga katalysatorer och användning därav för låg temperatur-konverteringsprocesser. I en specifik aspekt avser uppfinningen ett sätt att framställa en katalysator innehållande ett element av grupp VIB, VIIIB eller VIII i det periodiska systemet, aluminiumoxid och fluor, som är lämplig för konvertering av kolväten.

Fluorerade katalysatorer är av intresse för olika processer såsom isomerisering, reformering, alkylering, hydrering, disproportionalering, krackning polymerisation och hydrokrackning. Hittills har aktiveringan av katalysbaser eller kompositer genom fluorering skett med användning av en vattenlösning av fluorväte eller förångade bor- eller ammoniumfluorider. Sådan fluoreringsteknik har emellertid medfört olika problem på grund av de använda fluoreringsmaterialen, icke minst hälsofar, hanteringssvårigheter och apparatkorrosion. I vissa fall har icke önskvärda utfällningar på ytan uppstått vid behandlingen, vilka stört katalysatorns funktionsduglighet. Vidare har sådan fluoreringsteknik icke kunnat användas för att ersätta fluor genom högtemperaturregenerering. Nyligen har andra fluoreringsföreningar föreslagits, såsom koltetrafluorid och svaveltetrafluorid. Dessa material

medför emellertid fysiologiska svårigheter förutom att de ställer sig mycket dyrbara.

Föreliggande uppfinning avser ett sätt att katalytiskt aktivera ett kompositmaterial med användning som en komponent i aktiveringssystemet av ett fluoreringsmedel, som icke medför några korrosionsproblem för apparaturen.

Föreliggande uppfinning avser även ett sätt att fluorera katalysatorer med ett medel, som är fysiologiskt inert. Genom denna uppfinning är det möjligt att fluorera katalysatorer med ett fluoreringssystem, vilket som fluoreringsmedel använder ett material som hittills har anssetts vara inert mot reaktion med aluminiumoxid.

Enligt uppfinningen är det också möjligt att utföra en kolvätekonvertering i närvaro av en katalysator framställd eller regenererad in situ under icke-korrosiva betingelser i en kolväte-konverteringsreaktor.

Generellt avser uppfinningen ett sätt att konvertera kolväten, varvid ett kolväte bringas i kontakt med väte vid en temperatur av från 93 till 538°C i närvaro av en katalysator och kännetecknas av, att katalysatorn innehåller en hydreringskomponent, aluminiumoxid och mellan 0,5 och 15,0 vikt-% fluor, och framställs genom att en aluminiumoxid med associerad hydreringskomponent vald från metallerna i grupp VIB, VIIIB och VIII i det periodiska systemet, deras föreningar och blandningar av dem bringas i kontakt med en kombination av (1) väte eller kolmonoxid och (2) svavelhexafluorid, sulfurylfluorid eller tionylfluorid vid en temperatur på ca 93 till 649°C.

Enligt uppfinningen kan katalytiskt aktiva fluoridkatalysatorer framställas med användning av svavelhexafluorid, sulfurylfluorid eller tionylfluorid, föreningar som hittills har betraktats som kemiskt inerta. Det har visat sig att dessa föreningar blir kemiskt reaktiva i närvaro av en hydreringskomponent bestående av metaller och föreningar från grupperna VIB, VIIIB och VIII samt väte eller kolmonoxid, så att en aluminiumoxid-komposit kan aktiveras och förses med ett kemiskt bundet fluorinnehåll på från omkring 0,5 till 15,0, företrädesvis 0,5 till 6,0 viktprocent, räknat på katalysatorns vikt. Katalytisk aktivering under de häri beskrivna betingelserna är överraskande, särskilt som kolmonoxid länge har betraktats som ett starkt katalysatorgift mot grupp VIII-metallkatalysatorer och särskilt för platinakatalysatorer.

Som nämnts ovan, har aluminiumoxiden associerad som en komponent i kompositen ett element valt från metallerna i grupperna VIB, VIIIB och VIII i det periodiska systemet, exempelvis krom, molybden, volfram, rhenium, kobolt, nickel, platina, palladium, rutenium och rodium. Kominationer av metaller ifrågakommer också såsom platina-rhenium,

nickel-volfram och kobolt-molybden. Elementet kan finnas närvarande på katalysatorn som metall eller som någon förening såsom oxid, sulfid eller salt, t.ex. sulfat. Företrädesvis användes ett element med hydrieringsaktivitet, såsom metallerna i grupp VIII och särskilt föredrages platina och palladium. Generellt kan katalysatorn innehålla ett element från grupperna VIIB, VIIIB eller VIII i mängder på från 0,01 till 30 viktprocent räknat som vikt metall. När grupp VIII-element, såsom platina, palladium, rodium och rutenium användes som kompositkomponenter, användes företrädesvis mängder på 0,1 till 2,0 viktprocent. Kominationer av metaller såsom nickel och volfram användes i större mängder som exempelvis 20 till 30 viktprocent.

Aluminumoxider i olika former kan användas enligt uppfinningen och företrädesvis sådana aluminumoxider som har utbytbara hydroxylgrupper i sin yta och ytstorlekar på 50 till 800 m^2/g mätt enligt BET-metoden. Inbegripet i definitionen på aluminiumoxid enligt uppfinningen avses exempelvis α -aluminumoxid, γ -aluminumoxid, kiseldioxid-stabiliserad aluminumoxid, dvs. aluminumoxider innehållande approximativt 5 viktprocent SiO_2 , toriumoxid-aluminumoxid, zirkoniumoxid-aluminumoxid, titanoxid-aluminumoxid och kromoxid-aluminumoxid. Ävenledes ifrågakommer kiseldioxid-aluminumoxider med ytor på 100 till 600 m^2/g och aluminiumsilikater med ytor på 600 till 800 m^2/g . Företrädesvis användes aluminiumoxider med ytor på 50 till 400 m^2/g och speciellt α - och γ -aluminumoxid. Lämpliga kompositer som ifrågakommer för kontakt med fluoreringssystemet enligt uppfinningen innefattar kommersiellt tillgängliga material såsom platina-aluminumoxid- och platina-rhenium-aluminumoxid-reformeringskatalysatorer, krom-aluminumoxid-dehydreringskatalysatorer och nickel-volfram-aluminumoxid- och nickel-volfram-kiseldioxid-aluminumoxid-hydreringskatalysatorer. Kompositerna framställes genom inom tekniken välkända metoder. Exempelvis kan en metall såsom platina påföras kompositen genom impregnering av aktiv aluminiumoxid med en vattenlösning av klorplatinasyra och etylendiamin åtföljt av torkning och kalcinering vid ca 566°C i 2 timmar, varigenom får en platinerad aluminiumoxid-komposit. När palladium användes, kan det på liknande sätt tillföras genom att åstadkomma ett palladium-tetraminkomplex genom upplösning av palladiumklorid i klorvätesyra, utspädning med vatten och koncentrerad ammoniak åtföljt av upphettning vid 60°C under omräring i ca 30 minuter, tills den först bildade fällningen upplösts. Den resulterande lösningen kyles och tillsättes till aluminiumoxiden, och efter intim blandning torkas denna vid ca 149°C och kalcineras sedan vid temperaturer på 427 till

649°C under minst 2 timmar. Nickeloxid på aluminiumoxid kan åstadkommas genom tillsättning av en vattenlösning av nickelnitrat till aluminiumoxid vid temperaturer på 27 till 93°C och kalcinering av den torkade kompositen vid 427°C. På liknande sätt åstadkommes grupp VIIB och VIIIB-element på kompositen genom impregnering med lösliga salter av dessa metaller, åtföljt av kalcinering vid 316 till 649°C i flera timmar.

Fluorering enligt uppföringen ökar surheten på den behandlade kompositen och befrämjar därigenom katalysatorns aktivitet och förbättrade selektivitet. Vidare gör fluoreringen att katalysatorn blir aktiv vid lägre temperaturer, där ofluorerad komposit skulle ha varit inaktiv.

Molförhållandet väte eller kolmonoxid till fluoridförening under kontaktsteget kan variera från 0,1 till 100 mol väte eller kolmonoxid per mol fluoridförening och är företrädesvis inom området 1 till 10 mol kolmonoxid per mol fluoridförening och 2 till 10 mol väte per mol fluoridförening. Molförhållanden kolmonoxid eller väte mindre än 0,1:1 är icke önskvärda, emedan de ger ett ineffektivt utnyttjande av fluorföreningen och förhållanden över 100:1 är onödiga, då de avsevärt överstiger de optimala kraven på väte eller kolmonoxidförbrukning. Den aktiverande kombinationen av väte eller kolmonoxid och fluorförening kan tillföras till kompositen var för sig eller som en blandad gasström och de gasformiga aktiveringskomponenterna får strömma genom och över kompositen. Beröende på den använda aktiveringstemperaturen och viktprocénten fluor som skall tillföras till kompositen, användes kontakttider från 0,5 till 24 timmar. Med hänsyn till den icke korrosiva naturen på fluorföreningen, kan katalysatorn framställas *in situ* i en kolväte-konverteringsreaktor genom att leda en ström av väte eller kolmonoxid och fluorföreningen direkt till den behållare som innehåller kompositen. Utströmningen från reaktorn under aktiveringens innehåller svavelväte, vatten och oreakterade komponenter och aktiveringens kan anses helt fullständig när icke något ytterligare svavelväte kan upptäckas i utströmningen. Generellt indikerar upphörandet av svavelvätet ett fluorinnehåll på omkring 4 viktprocent. Fluoreringen kan emellertid avslutas innan svavelväteutvecklingen upphör för att ge fluorinnehåll så låga som 0,5 viktprocent eller också kan fluoreringen fortsätta förbi denna punkt till att ge en katalysator med ett fluorinnehåll av upp till minst 15,0 viktprocent, och företrädesvis upp till 6,0 viktprocent.

Som nämnts ovan bringas kompositen i kontakt med en kombination av väte eller kolmonoxid och svavelhexafluorid, sulfurylfluorid eller tonylfuorid. I frånvaro av de ovannämnda elementen från grupp VIB, VIIB och VIII som komponenter i kompositen är fluorföreningen kemiskt inaktiv, särskilt vid temperaturer på 482°C och därunder, och aluminiumoxiden förses endast med adsorberad fluorförening i stället för med kemiskt bunden fluor. Enbart adsorption av föreningen på kompositen åstadkommer eller befrämjar icke aktiviteten och förbättrar ej heller selektiviteten. Helt oväntat medger emellertid kompositer av aluminiumoxid associerade med en metall från grupp VIB, VIIB eller VIII enligt ovan i kontakt med en kombination av väte eller kolmonoxid och fluorförening på något hittills outrett sätt reaktion mellan den hit-tills som inert ansedda fluorföreningen och kompositen, så att kemiskt bunden fluor införes i kompositen och därigenom åstadkommer katalytiskt aktivt material. Kontakten enligt ovan sker vid temperaturer på minst 93°C och upp till 649°C . Företrädesvis göres den första kontakten mellan komposit, väte eller kolmonoxid och fluorförening vid temperaturer på minst 232°C , varigenom snabb fluorering av kompositen initieras. Sedan ett fluorinnehåll på ca 0,5 viktprocent uppnåtts kan efterföljande kontakttemperaturer hållas så låga som 93°C . Vid de lägre temperaturerna är emellertid reaktionen långsam och resulterar i ett ineffektivt utnyttjande av fluorföreningen. Begynnelse- eller efterföljande kontakttemperaturer under 93°C är i allmänhet otillräckliga för att åstadkomma tillräckliga reaktionshastigheter eller starkt aktiva katalysatorer användbara för kommersiella ändamål, genom att de resulterar i fluormängder på mindre än 0,5 viktprocent. Vid ett speciellt föredraget utförande sker all kontakt vid temperaturer mellan ca 316 och 482°C .

Såsom angivits häri innefattar uppfinningen både en första aktivering och efterföljande regenerering av de fluorerade katalysatorerna. Det skall påpekas att under kolvätekonverteringen kan de använda inmatningarna i vissa fall innehålla material såsom bundet kväve i mängder överstigande 30 ppm eller sådana andra material som svavel eller kolavslutningar, som under driften deaktiverar katalysatorn. Dessa deaktiverande material avlägsnas från katalysatorn genom en väteavdragning eller en kontrollerad oxidation. Katalysatorytan är sedan fri för en regenereringsprocedur genom kontakt med kombinationen av väte eller kolmonoxid och fluorförening på ovan beskrivet sätt.

Den enligt uppfinningen framställda katalysatorn kan framställas som pellets, granuler, pärlor eller pulver för att möjliggöra dess

användning i fasta bäddar, rörliga bäddar eller fluidiserade fasta bäddar på inom tekniken välkänt sätt. Under katalysatoraktiviteteringen eller regenereringen består utströmningen från kolväte-konverteringsreaktorn till stor del av svavelväte, vatten, svaveldioxid, väte eller kolmonoxid samt okonverterad svavelhexafluorid. Alla okonverterade fluorföreningar och överskott på väte och kolmonoxid kan återsirkuleras.

Den enligt uppfinningen framställda katalysatoren är starkt aktiv vid kolvätekonverteringar vid relativt låga temperaturer på ca 93 till 538°C, och har fått användning vid ett stort antal olika konverteringsprocesser såsom hydrokrackning, selektiv hydrokrackning, hydroisomerisering, disproportionering, alkylering, polymerisering, reformering och hydrering. Generellt innehåller kolväteinmatningarna mindre än 30 ppm kväve och konverteras i närvaro av katalysatoren vid de ovan angivna temperaturerna.

Katalysatorer framställda enligt uppfinningen är utomordentligt lämpliga för att konvertera ett brett område av kolvätematerial. Exempelvis är fluorerade, platineraade aluminiumoxider starkt aktiva vid hydrokrackning och hydroisomerisering av sådana material som vaxer, vaxoljor och mellandestillatoljor vid temperaturer på 288 till 427°C, övertryck på 21 till 52,5 kp/cm², vätskerumshastigheter på 1 till 20 och i närvaro av väte. Generellt kräver katalysatorer innehållande lägre fluormängder högre konverteringstemperaturer för motsvarande reaktionshastigheter. Selektiviteten för isomerisering av normala C₄-till C₆-paraffiner förbättras vid de lägre temperaturerna. Aromater kan hydreras och smörjoljefractioner kan modifieras till att förbättra viskositetsindex och hällpunkt.

Exempel 1

121 g av en kommersiell, 0,47 viktprocent platina på η -aluminium-oxid behandlades vid 427°C med 14 g sulfurylfluorid tillsatt som en gasström med en hastighet av 1 liter per timme under en tid av 3 timmar. Analys av den fluorerade utloppsströmmen visade icke något svavelväte. Vid analys av kompositen visade den sig innehålla 1,74 viktprocent absorberad fluor och 1,82 viktprocent svavel. Ingen kemiskt bunden fluor upptäcktes.

Exempel 2

143 g γ -aluminiumoxid bringades i kontakt med en ström av sulfurylfluorid och väte tillförda med hastigheterna 1,5 l/timme och 30 l/timme respektive vid en temperatur på ca 316 till 510°C. Analys av utloppsströmmen visade icke något svavelväte. Analys av γ -aluminium-

oxiden visade, att den innehöll 3,4 viktprocent absorberad fluor och 2 viktprocent svavel. Ingen kemiskt bunden fluor kunde upptäckas.

Exempel 3

120 g av 0,49 viktprocent platina på η -aluminiumoxid placerades i ett horisontellt ugnsrör och calcinerades vid 427°C under en tid av 2 timmar. Sulfurylfluorid och väte tillfördes med hastigheterna 1 liter och 5 liter per timme resp. under en tid av 3 timmar vid en temperatur på 427°C .

Analys av gasutströmningen visade icke något innehåll av svavelväte. Vid analys av katalysatorn visade sig denna innehålla 0,8 viktprocent kemiskt bunden fluor och 0,25 viktprocent svavel.

Exempel 4

126 g av 0,3 viktprocent palladium på η -aluminiumoxid upphettades vid 427°C i väteatmosfär strömmande med en hastighet av 30 liter per timme i 15 minuter. Väte och sulfurylfluorid tillfördes med hastigheterna 1 till 2 och 30 liter per timme resp. under en tid av 2 timmar och en temperatur på 427°C . Analys av gasutströmningen visade ett innehåll av svavelväte. Vid analys av katalysatorn visade den sig innehålla 1,73 viktprocent kemiskt bunden fluor och 0,1 viktprocent svavel.

Exempel 5

På liknande sätt som i exempel 4 bringades 0,49 viktprocent platina på η -aluminiumoxid i kontakt med väte och sulfurylfluorid, som tillfördes med hastigheterna 1 till 2 liter och 30 liter per timme resp. under en tid av 2 timmar och en temperatur på 427°C . Vid analys visade sig katalysatorn innehålla 2,8 viktprocent kemiskt bunden fluor.

Exempel 6

Katalysatorerna enligt exemplena 3, 4 och 5 undersöktes på sin katalytiska aktivitet genom att kontakta 100 ml av vardera katalysator med en inmatning bestående av en blandning av C_{10} till C_{14} -normala paraffiner. Konverteringsbetingelserna innehållade ett vätgasttryck på 35 Kp/cm^2 , en vätgasströmningshastighet på $85 \text{ dm}^3/\text{timme}$, en vätskerumshastighet per timme av 1,0 och en konverteringstemperatur på 288°C . I tabell I är resultaten sammanställda och procentuella konverteringen innehåller krackade och isomeriserade produkter.

Tabell I

Katalysator, exempel nr	Temperatur, $^{\circ}\text{C}$	Procentuell konvertering
3	288	18,0
4	288	14,7
5	288	26,3

Enligt ovanstående data har katalysatorerna signifikant aktivitet under konverteringsbetingelser med låg temperatur. Då fluorinnehållet i katalysatorn ökas, dvs. upp till 15,0 viktprocent, får markanta ökningar av den katalytiska aktiviteten.

Exempel 7

380 ml γ -aluminiumoxid calcinerades vid 427°C i en ström av torr kvävgas. Efter calcineringen sänktes temperaturen till 316°C och 25 liter svavelhexafluorid per timme och 190 liter vätgas per timme tillfördes till bädden av γ -aluminiumoxid. Analys av utloppsströmmen visade icke något svavelväte. Efter ökning av temperaturen till 427°C förblev utloppsströmmen fri från spårbart svavelväte, och visade därigenom, att γ -aluminiumoxid ensamt icke reagerar med fluorföreningen vid dessa temperaturer.

Exempel 8

400 ml kommersiell, 0,47 viktprocent platina på π -aluminiumoxid calcinerades i en vätgasström på 53 liter per timme vid 316°C . Svavelhexafluorid tillfördes därefter i gasströmmen, så att resp. strömningshastigheter för vätgas och svavelhexafluorid blev 53 liter per timme och 12 liter per timme. Efter 2 timmar vid 316°C avbröts kontakten mellan den platinerade aluminiumoxiden och svavelhexafluoriden och vägastillförseln fortsattes i 30 minuter. Vid analys visade sig det katalytiskt aktiva materialet innehålla 3,64 viktprocent fluor och 0,12 viktprocent svavel.

Exempel 9

I 175 ml koncentrerad ammoniumhydroxid och 175 ml vatten upplöstes 3,75 g palladiumklorid. Lösningen blandades med 349 g kommersiell krackningskatalysator bestående av ca 22 viktprocent kristallin aluminiumsilikat zeolit Y i väteform i blandning med kiseldioxid och aluminiumoxid med viktförhållandet 77:23. Efter torkning vid 149°C tabletterades den resulterande palladium-aluminiumoxidkompositen till 3,97 mm pellets.

125 ml av ovannämnda, 0,75 viktprocent palladium-aluminiumoxid-komposit torkades i en luftström vid 427°C i 3 timmar. Vätgas fick passera genom kompositen vid en temperatur på 316°V i en mängd på 35 liter/h i en timme. Därefter bringades 120 liter väte per timme och 35 liter svavelhexafluorid per timme i kontakt med kompositen i 2 timmar vid 316°C . Vid analys visade den slutgiltiga katalysatorn ett fluorinnehåll på 2,79 viktprocent och 0,15 viktprocent svavel.

Den fluorerade katalysatorns aktivitet jämfördes med ofluorerad komposit för hydrokrackning av ljusa cykelgasoljer till en API-densi-

tet på 52,0 med användning av konverteringsbetingelserna $10,5 \text{ kp/cm}^2$, $1335 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ satsning och vätskerumshastigheten 4. Den erforderliga aktiviteten erhölls vid 325°C med fluorerad katalysator, medan temperaturen måste ökas till 371°C för att få samma aktivitet med ofluorerad komposit.

Exempel 10

340 ml kommersiell, 0,47 viktprocent platina på η -aluminumoxid kalcinerades vid 427°C i 3 timmar och kvävgasatmosfär. 252 g av den kalcinerade, platineraade η -aluminumoxiden kyldes till 316°C och vätgas leddes genom kompositen i en timme med en hastighet av 70 liter per timme. Svavelhexafluorid tillfördes samman med vätgas till kompositen i en mängd av 50 liter per timme samt 70 liter vätgas per timme i 2 timmar vid 316°C . Därefter fortsattes vätgastillförseln i en halv timme och vid analys visade sig katalysatorn innehålla 1,5 viktprocent fluor och 0,14 viktprocent svavel. Totalt 255 g katalysator erhölls.

Katalysatorn provades för vax-hydroisomerisering för att sänka hällpunkten på en oljevox med API-densiteten 38,9 och en hällpunkt på -17 under konverteringsbetingelserna 371°C , 35 kp/cm^2 , $767 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ satsning och en vätskerumshastighet på oljevoxströmmingen av 1,96. Den konverterade produkten visade förbättrad kvalitet och hade en hällpunkt på -21 och en API-densitet på 41,0.

Exempel 11

130 ml kommersiell, kalcinerad, 0,47 % platina på η -aluminumoxid bringades i kontakt med svavelhexafluorid, som strömmade genom kompositbädden vid 371°C och en hastighet av 10 liter per timme under en halv timme. Vätgas tillfördes därefter med hastigheten 40 liter per timme samman med fluorföringen vid 371°C . Efter 2 timmar fick katalysatorn svalna i en vätgasström. Analys visade, att katalysatorn innehöll 5,58 viktprocent fluor och mindre än 0,1 viktprocent svavel.

Katalysatorn användes för isomerisering av normal hexan vid temperaturer på 204 till 371°C . Reaktorbetingelserna var 21 kp/cm^2 för vätgas strömande med 57 liter per timme och en flytande satsning av hexan med 100 ml per timme. Analys visade att vid en typisk temperatur på 316°C hade normal hexan konverterats till 90,1 % isomer med 62,1 % som 3-metylpentan, 12,2 % som 2-metylpentan och 2,3-dimetylpen-tan samt 16,0 % 2,2-dimetylpentan.

Exempel 12

106 g kalcinerad platina på η -aluminumoxid liksom i exempel 11 bringades i kontakt med svavelhexafluorid ledd genom kompositen i

en timme med en mängd på 10 liter per timme vid en temperatur på 427°C . Kompositen bringades därefter i kontakt med en blandad ström av svavelhexafluorid och vätgas tillförda med resp. 10 liter per timme och 40 liter per timme vid en temperatur på 427°C i 2 timmar. Under kylning fortsattes vätgastillförseln i 3 timmar och 109 g katalysator utvanns, som vid analys visade sig innehålla 7,5 viktprocent fluor och 0,04 viktprocent svavel.

100 g katalysator användes för n-hexan-isomerisering vid 343°C , 21 Kp/cm², vätgasström med 57 liter per timme och hexan-vätskerumshastighet på 1,0. En sammanlagd konvertering av n-hexan till en isomer form på 71,2 % erhölls, med 24,0 % konvertering till 3-metylpentan, 12,4 % 2,2-dimetylbutan och 34,8 % av en blandning av 2-metylpentan och 2,3-dimetylbutan.

Exempel 13

216 g av en kommersiell, 0,6 viktprocent platina på η -aluminium-oxid-reformeringskatalysator calcinerades vid 427°C i en timme. Under bibehållande av temperaturen vid 427°C tillfördes och leddes genom katalysatorbädden en gasström av svavelhexafluorid i en mängd av 8 liter per timme samman med 32 liter kolmonoxid per timme. Svavelväte kunde påvisas analytiskt i utloppsströmmen. Efter 3 timmar utvanns 216 g katalysator som innehöll 0,29 viktprocent svavel och 5,16 viktprocent kemiskt bunden fluor.

Aktiviteten på denna katalysator bestämdes genom att kontakta 84 g katalysator med normal paraffinsatsning i C₁₀ till C₁₄-området med en vätskerumshastighet på 1,0, en temperatur på 288°C och ett tryck på 35 Kp/cm² i vätgas strömande med 85 liter per timme. Produktanalys efter 48 timmars drift visade, att 11,1 % krackats till produkter lägre än C₁₀, och att 32,4 % isomerisera.

Exempel 14

150 ml av en sulfiderad, 0,5 viktprocent platina på aluminium-oxid, kommersiell katalysator calcinerades i kvävgas vid 316°C . Temperaturen sänktes till 288°C och kolmonoxid leddes genom katalysatorbädden med en mängd på 32 liter per timme samman med 8 liter svavelhexafluorid per timme under 1 timme. Analys av utloppsströmmen visade svavelväte. Behandlingen fortsattes i en timme vid 316°C . Vid analys visade det katalytiskt aktiva materialet sig innehålla 0,36 viktprocent svavel och 1,8 viktprocent kemiskt bunden fluor.

Exempel 15

400 g kommersiell, 0,47 viktprocent platina på aluminiumoxid blandades med 54 g fluorvätesyra (analys 49,1) löst i 500 ml destille-

rat vatten under 6 timmar. Katalysatorn utvanns därefter och kalcinerades vid 538°C i 3 timmar i en luftström på 113 liter per timme. Analys visade att katalysatorn innehöll 5,7 viktprocent fluor.

Exempel 16

Katalysatorerna enligt exemplena 13 och 15 undersöktes på kracknings- och isomeriseringaktivitet med C_{10} till C_{14} normala paraffiner. Kolvätekonvertering gjordes vid en temperatur på 288°C , 35 kp/cm^2 övertryck väte med en strömningshastighet av 85 liter per timme och en vätskerumshastighet på 1,0. 82 g av varje katalysator användes. Produktanalys på prover tagna mellan 6 och 12 timmar på utströmningen visade, att 21,3 % ^{av} inmatningen krackats till produkter lägre än C_{10} och att 29,8 % isomerisats med katalysatorn enligt exempel 13, varemot 72,8 % krackats till produkter lägre än C_{10} och 20,1 % isomerisats med katalysatorn enligt exempel 15. Ur ovanstående data framgår, att katalysatorer framställda enligt uppfinningen har högre selektivitet mot isomerisering än katalyser framställda såsom i exempel 15.

Exempel 17

150 ml av en kommersiell, 0,47 viktprocent platina på η -aluminiumoxid katalysator calcinerades vid 427°C i 2 timmar i inert atmosfär. Temperaturen sänktes till 371°C och sulfurylfluorid inleddes samman med kolmonoxid till kompositen med en hastighet av 4 liter sulfurylfluorid per timme och 16 liter koldioxid per timme under 4 timmar. Fluorinnehållet i katalysatorn blev ca 3 viktprocent.

Exempel 18

150 ml kommersiell, 0,47 viktprocent platina på η -aluminumoxid katalysator calcinerades vid 427°C i 2 timmar i väteatmosfär strömmande med 10 liter per timme. Efter sänkning av temperaturen till 371°C tillfördes tonylfuorid och kolmonoxid till kompositen med resp. 4 liter per timme och 16 liter per timme under 4 timmar. Fluorinnehållet i katalysatorn blev ca 3 viktprocent.

Av ovanstående framgår, att processen enligt uppfinningen är mycket värdefull för framställning av katalysatorer för konvertering av kolväten. Katalysatorn enligt uppfinningen är särskilt värdefull för isomerisering av isomeriserbara kolväten, speciellt paraffinkolväten i C_{10} - C_{14} -området. Katalysatorn kan även användas vid alkyleringssprocesser utan ändring av hanteringen för att ackommodera den framställda katalysatorn. Det framgår att förfarandet kan tillämpas *in situ*, dvs. i själva kolväte-konverteringsreaktorn, och kräver icke uttagning av katalysatorn ur behållaren för överföring till kolvätekonverteringsreaktorn med de medföljande problemen då katalysatorn

utsättes för fukt. Det skall vidare noteras, att förfarandet kan användas för att regenerera en förbrukad katalysator genom att denna först upphettas för avkarbonisering och sedan behandlas enligt uppfinningen.

Katalysatorn enligt uppfinningen kan även användas för isomerisering av andra kolväten än de här specifikt nämnda naften- och paraffinkolvätena, och förfarandet kan även användas vid andra kolvätekonverteringsprocesser.

Patentkrav

1. Sätt att konvertera kolväten varvid ett kolväte bringas i kontakt med väte vid en temperatur av från 93 till 538°C i närvaro av en katalysator, kännetecknadt av, att katalysatorn innehåller en hydreringskomponent, aluminiumoxid och mellan 0,5 och 15,0 vikt-% fluor, och framställes genom att en aluminiumoxid med associerad hydreringskomponent vald från metallerna i grupp VIB, VIIIB och VIII i det periodiska systemet, deras föreningar och blandningar av dem bringas i kontakt med en kombination av (1) väte eller kolmonoxid och (2) svavelhexafluorid, sulfurylfluorid eller tionylfluorid vid en temperatur på ca 93 till 649°C.
2. Sätt enligt krav 1, kännetecknadt av att hydreringskomponenten förefinnes i katalysatorn i en mängd av 0,01 till 30,0 viktprocent räknat som vikt metall.
3. Sätt enligt krav 1 eller 2, kännetecknadt av att hydreringskomponenten är platina, palladium, rutenium, rodium, nickel, rhenium, kobolt, molybden, krom, volfram eller föreningar och blandningar därav.
4. Sätt enligt något av föregående krav, kännetecknadt av att hydreringskomponenten utgöres av platina, palladium, rodium, rutenium eller föreningar eller blandningar därav, och förefinnes i katalysatorn i en mängd av 0,1 till 2,0 viktprocent.
5. Sätt enligt något av föregående krav, kännetecknadt av att molförhållandet mellan kolmonoxid och fluorförening är från 0,1:1 till 100:1.
6. Sätt enligt något av krav 1 - 4, kännetecknadt av att molförhållandet väte till fluorförening är från 0,1:1 till 100:1.
7. Sätt enligt något av föregående krav, kännetecknadt av att aluminiumoxiden är η -aluminiumoxid, γ -aluminiumoxid, ett aluminiumsilikat eller kiseldioxid-aluminiumoxid.
8. Sätt enligt något av föregående krav, kännetecknadt av att ett vax, ett oljevax eller en mellandestilatolja hydrokrackas eller hydroisomeriseras vid en temperatur av 288 till 427°C, att tryck av 21 till 52,5 kp/cm² och en vätskerumshastighet per timme av 1 till 20.

ANFORDA PUBLIKATIONER:
